

ESTADO DEL ARTE SOBRE CORROSION POR ACIDOS NAFTENICOS EN LOS ULTIMOS DIEZ AÑOS

**Nadia Jerez*, nadajerez@ctisolari.com.ar y Alberto Keitelman, adkeitelmane@ypf.com
Dirección de Tecnología- YPF S.A.**

* Contrato en DT-CTA y filiación actual CTI Consultores de Tecnología e Ingeniería Solari y Asoc.SRL

Desde fines del siglo pasado el procesamiento de crudos ácidos se ha vuelto cada vez más frecuente en la industria internacional. En nuestro país la aparición por primera vez de crudos locales de alta acidez ha empezado a tener consecuencias en el procesamiento e integridad estructural de instalaciones a partir del 2006, aunque ciertamente algunas refinerías en Argentina tienen experiencia anterior con crudos corrosivos importados.

Debido a este nuevo escenario mundial, en 1999 un grupo de tareas perteneciente a la NACE (National Association Corrosion Engineers) publicó una revisión y compilación de la literatura existente relevante en torno a la corrosión por ácidos nafténicos.

Se realizó en el presente trabajo una actualización del conocimiento bibliográfico publicado en los últimos diez años a nivel global. Los tópicos relevantes para la clasificación de la información en tablas son:

- **Información proveniente de plantas,**
 - Clasificación por unidades de crudo,
 - Correlaciones de temperatura, velocidad de flujo, y valores de TAN (Total Acid Number) del crudo vs. TAN de los cortes laterales,
 - Efectos de los ácidos nafténicos aguas abajo,
 - Uso de inhibidores químicos y sus resultados,
 - Metalurgias para mitigar la corrosión nafténica,
 - Otras técnicas de mitigación,
 - Monitoreo, observaciones y comentarios
- **Información de laboratorio,**
 - Métodos de medida de TAN,
 - Métodos de ensayo de corrosión en laboratorio,
 - Métodos para evaluar corrosividad,
- **Información relativa al crudo,**
 - Información de análisis de TAN y relacionadas,
 - Tipos de compuestos del azufre referenciados,
 - Crudos específicos discutidos,
 - Predicción de la corrosividad de crudos,
 - Estructura de ácidos nafténicos.
- **Búsqueda de patentes en la literatura.**

Esta información resulta relevante para la toma de decisiones para afrontar los problemas debido a la corrosión nafténica contemplando el diseño, el monitoreo, la mitigación con inhibidores, cambio de la metalurgia y sus respectivos rangos de aplicación.

1.1 – Introducción

La corrosión del acero por acción de los ácidos orgánicos ocurre sólo en fase líquida, siendo mayor su efecto en el punto de condensación de los mismos, dando como productos de corrosión naftenatos de hierro que son extremadamente solubles en el petróleo dejando la superficie del metal desnudo y apto para la acción de los ácidos nafténicos. Esta reacción compite con la propia entre el azufre reactivo, también presente en el crudo, y el acero que forma una capa de sulfuro de hierro adherente a la superficie del metal. Si bien esta capa protege al acero de este fenómeno de corrosión, la remoción de la misma causada por turbulencias, altas velocidades o

concentración de ácido, deja a la superficie del metal libre para ser corroída nuevamente con la consiguiente pérdida de espesor y compromiso de la resistencia del componente.

Variables tales como la temperatura de operación, la metalurgia involucrada, la velocidad del flujo y, la cantidad de ácidos nafténicos presentes pueden modificar notablemente la velocidad de corrosión debido a que influyen en el mecanismo de corrosión. Dichas variables han sido intensamente estudiadas en la bibliografía y por lo tanto son los pilares principales para la clasificación y análisis de la información existente en la literatura abierta.

1.2 – Desarrollo del proceso de revisión

Con el objeto de permitir una rápida búsqueda en temas específicos de interés, se realizaron comentarios resumidos de cada trabajo en cada sección. Los temas de interés se clasificaron en:

1.2.1 - Información proveniente de plantas

- clasificación por unidades de crudo,
- correlación con la temperatura,
- correlación con la velocidad de flujo del fluido,
- correlaciones entre el TAN del crudo y el TAN de los cortes laterales,
- efectos de la acidez nafténica aguas abajo,
- uso de inhibidores químicos y sus resultados,
- metalurgias para mitigar la corrosión por ácidos nafténicos,
- otras técnicas de mitigación,
- monitoreo,
- otras observaciones y comentarios.

1.2.2 - Información de laboratorio

- métodos para la determinación del contenido de ácidos nafténicos,
- métodos de ensayo de corrosión en laboratorio,
- métodos para evaluar la corrosividad de los crudos y sus cortes de destilación.

1.2.3 - Información relativa al crudo

- información del análisis de TAN y relacionadas,
- tipos de compuestos del azufre referenciados,
- crudos específicos discutidos,
- predicción de la corrosividad de crudos,
- estructura de ácidos nafténicos.

1.2.4 - Búsqueda de patentes y métodos estándar en la literatura

La información de estas cuatro secciones se encuentra detallada en las tablas 1-19.

1.3 - Resultados de la búsqueda y discusiones

1.3.1 - Mecanismo de corrosión

No existe en la literatura consultada una teoría que explique satisfactoriamente el mecanismo de corrosión por acción de los ácidos nafténicos debido a su complejidad en la interacción de estas especies con el azufre y sus compuestos reactivos presentes en el crudo así como también la existencia de otros fenómenos que actúan bajo las mismas condiciones operativas tal como el fenómeno de erosión-corrosión o corrosión por la presencia de CO₂ o corrosión debido a la presencia de compuestos reactivos del S, tales como el H₂S.

1.3.2 - Estructura de los ácidos

Una mejor caracterización, ya sea en su estructura, sus componentes y la concentración de ácidos presentes en el crudo ayuda a comprender el comportamiento corrosivo del mismo.

Un análisis de la estructura química y tamaño de las moléculas ya sea mediante técnicas novedosas como la de FAB-MS (Fast Atom Bombardment Mass Spectroscopy), la cual proporciona un perfil de la distribución de pesos moleculares y la de FT-ICR-MS (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectroscopy), que también proporciona un perfil de pesos moleculares pero puede distinguir entre iones cuya masa difiera en menos de un electrón, o técnicas ya establecidas como FT-IR (Fourier Transform Infrared), ayudan a identificar los compuestos ácidos presentes en el crudo y su distribución.

La información de características físicas, tales como la mojabilidad y la distribución de los puntos de ebullición de los compuestos del crudo, pueden influir en su corrosividad, aunque en el caso de la mojabilidad la información está en estudio y no se usa habitualmente en la industria para predecir la corrosividad de los mismos.

1.3.3 - Formas de mitigación

Existen varias formas de mitigación frente a la corrosión por la presencia de ácidos nafténicos, a saber:

1.3.3.1 - Tratamiento del crudo

Investigaciones a escala laboratorio muestran resultados sobre el tratamiento de descarboxilización del crudo con MgO para remover los NA. Este tratamiento consiste en calentar el crudo a una temperatura entre 250 - 350°C con un agregado de MgO entre 1,5 y 2 veces la cantidad estequiométrica necesaria para neutralizar los ácidos presentes en el crudo, durante un tiempo entre 10 - 15 minutos a una presión entre 350 - 500 psi.

La efectividad del tratamiento se demostró midiendo el valor del TAN en función del tiempo de reacción. Este tratamiento tiene la desventaja de que se forman emulsiones que resultan muy difíciles de remover y que deja sales en el crudo tratado. Además sólo se pueden eliminar ácidos de bajo peso molecular. Como ya se dijo anteriormente, es un tratamiento que está aún en desarrollo y todavía no es aplicable a la industria sobre todo considerando que es muy costoso y requiere del equipamiento adecuado para realizar otro tratamiento durante el refinamiento del crudo.

1.3.3.2 - Uso de inhibidores químicos de corrosión

Como programas de mitigación en el mercado hay disponibles inhibidores base fósforo y base azufre. Dichos químicos forman un film que protege la superficie del metal frente al ataque corrosivo del medio. En la literatura se desarrollan técnicas simples como ensayos de bucle (o “loops”), celdas rotantes (o “rotating cage”, ver figura 1) o electrodos cilíndricos rotantes (RCE, “Rotating Cylinder Electrode”) en los cuales las probetas giran respecto del líquido, que simulan condiciones dinámicas de operación para evaluar la efectividad de los inhibidores o el comportamiento del material en el medio corrosivo. Para poder comparar los valores obtenidos con los ensayos y corroborar su veracidad se los puede comparar con valores de planta con y sin presencia del producto.

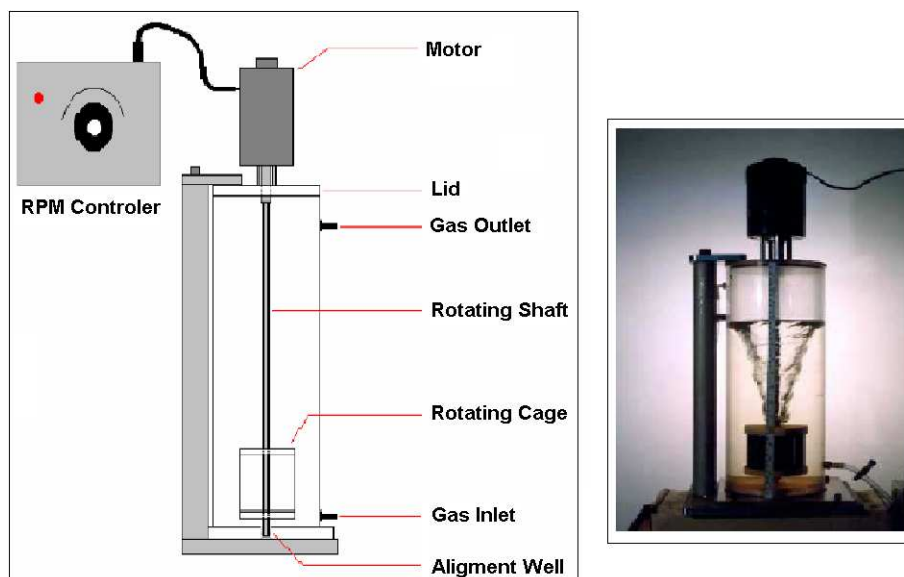


Fig. 1 : Esquema de los componentes de la celda rotante y foto del dispositivo en funcionamiento

1.3.3.3 - Materiales resistentes a la NAC

Los materiales existentes que demostraron tener mayor resistencia al ataque por los ácidos nafténicos son los aceros inoxidables con un mínimo de 2,5%Mo, tipo AISI 317 y los aceros de media y baja aleación como aquellos con composición 5Cr – 0,5Mo o materiales de mayor porcentaje de Cr mostraron tener un mejor comportamiento en comparación con los aceros al C. Sin embargo, existe mucha discrepancia en la bibliografía sobre cuanto es el contenido mínimo de Mo necesario para que el material sea considerado como resistente a la NAC.

La experiencia de planta y ensayos de laboratorio indican que se puede considerar la resistencia a la NAC del material como función de la cantidad de Mo de su composición química y concluir sobre cuanto Mo es necesario en la aleación en función del TAN del medio al cual va a estar sometido el componente.

1.3.3.4 - Mezcla de crudos (blending)

Con el objetivo de procesar un crudo de alto porcentaje de ácidos nafténicos sin mayores problemas se puede hacer una mezcla con otro crudo de bajo TAN; de manera tal de que el crudo resultante tenga un TAN < 0,5 que es un valor de tolerancia que se usa frecuentemente en la industria para procesar el crudo sin el uso de inhibidores o sin un cambio en la metalurgia. Para evaluar la efectividad de la mezcla se deben realizar ensayos de corrosividad, de TAN en función de la temperatura, de velocidad de corrosión en función de la velocidad de flujo del fluido, etc. sobre cada mezcla en particular y no extrapolar datos ya que no se conoce bien el mecanismo del proceso de corrosión y se puede llegar a conclusiones erróneas.

La desventaja de esta forma de mitigación es que limita la cantidad de crudo ácido a utilizar y además se ha demostrado tanto en planta como en ensayos de laboratorio que crudos con un TAN < 0,5 han presentado problemas de NAC.

1.3.4 - Corrosividad de los crudos vírgenes

1.3.4.1 - Evaluación cualitativa

Aunque se sabe experimental y teóricamente que no es un parámetro efectivo de la corrosividad del crudo, el TAN es una medida que se usa en forma práctica en la industria para determinar si un crudo puede ser procesado sin problemas de NAC, es decir, sin considerar el agregado de químicos o sin cambiar la metalurgia o, hay que usar alguna forma de mitigación o directamente descartar el crudo.

Un análisis de la historia del crudo (origen orgánico, tipo y cantidad de especies presentes, evolución y abundancia de ácidos presentes y maduración de estos) puede conducir a una buena predicción de la corrosividad cualitativa del crudo.

La experiencia previa y reglas empíricas, como la que se encuentra volcada en las curvas McConomy, se utilizan con mayor confiabilidad en la industria para predecir la corrosividad de los crudos, ver figura 2.

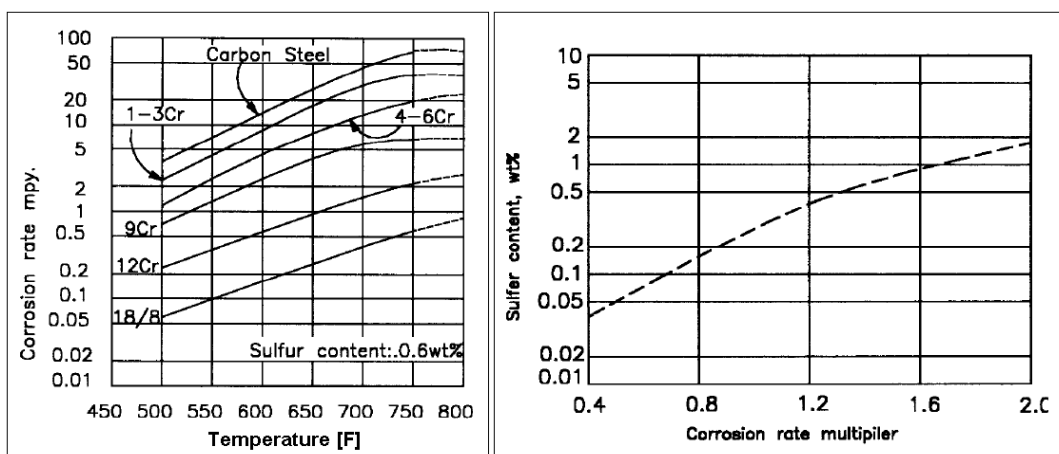


Fig. 2 : Curvas McConomy, se utilizan para predecir la velocidad de corrosión en función del %S, del material y de la temperatura.

Una evaluación de la corrosividad en forma relativa de un crudo respecto del otro la constituye el ensayo de polvos de hierro, en el cual se puede evaluar la corrosividad considerando que el hierro reacciona con los ácidos nafténicos y da como producto naftenatos de hierro solubles en los hidrocarburos. El método consiste en agregar polvos de Fe en condiciones determinadas de presión y temperatura a las cuales se desea conocer la corrosividad del crudo. El Fe reacciona con los ácidos oxidándose y formando Fe^{+2} , de esta manera en el crudo habrá una porción sin reaccionar como Fe^0 y una porción como Fe^{+2} formando naftenatos de Fe los cuales son solubles en el crudo. Luego se hace un filtrado de para separar el Fe sólido que no reaccionó del resto del crudo y a este último se le mide la concentración de Fe^{+2} mediante métodos convencionales de análisis químicos para determinar la cantidad de metal presente en el líquido, tales como el que se describe en la norma ASTM D 5708-05.

1.3.4.2 - Evaluación cuantitativa

Dentro de los ensayos que se utilizan para predecir la corrosividad de los crudos, el ensayo de celda rotante con posibilidad de calentamiento y con regeneración de flujo, es el ensayo que mejor simula las variables operativas. Debido a que es un ensayo con renovación de flujo permanente en el cual la composición química del crudo se mantiene constante durante todo el ensayo, a que se realiza a la temperatura de interés y a que posee una celda rotante que simula las condiciones dinámicas del proceso, es el ensayo más representativo de las variables operativas, entonces, su resultado tiene mayor confiabilidad que otros tales como los ensayos estáticos. Es un ensayo cuantitativo en el sentido de que el resultado es en términos de velocidades de corrosión.

Se puede evaluar la corrosividad de los crudos mediante un análisis de los ácidos nafténicos con un previo aislamiento de los mismos, es decir que primero se los aísla mediante extracción de los ácidos en fase sólida, que consiste en una cromatografía líquida soportada por gel de sílice impregnado con NaOH, o mediante extracción con disolución acuosa de NaOH, y luego se realiza la caracterización de los ácidos con técnicas analíticas como FT-IR, FAB-MS y otras técnicas ya mencionadas.

También se puede evaluar la corrosividad de los crudos removiendo primero los compuestos de azufre y luego haciendo una titulación, tal como se realiza para calcular “Acid Number” (AN), técnica UOP 565 y 587.

1.3.5 – Monitoreo

Dado que no existe una forma de monitoreo que cumpla con los requisitos de sensibilidad, rapidez, eficiencia y practicidad, en la literatura hay mucha información respecto a varias formas de monitoreo de la corrosión por ácidos nafténicos, se nombran las más importantes.

1.3.5.1 - Monitoreo mediante el uso de permeación de hidrógeno atómico a través del metal.

Es una técnica que fue diseñada inicialmente para monitorear la corrosión por ácido sulfhídrico y luego se extrapoló al monitoreo de corrosión por ácidos nafténicos. Todavía es una técnica que se encuentra en desarrollo experimental y su uso no es masivo en la industria.

1.3.5.2 – Mediciones usando las propiedades eléctricas de los materiales de los componentes

- Método de Resistencia Eléctrica (Electrical Resistance Method, ERM).

Se utilizan sensores o sondas conectadas a un sistema de monitoreo continuo que mide las velocidades de corrosión. Se compara la resistencia eléctrica de la sonda en presencia del fluido con una sonda en las mismas condiciones pero sin el fluido corrosivo y luego, en función de la diferencia de resistencia eléctrica entre ambas, se calcula la velocidad de corrosión. Las sondas deben ser del mismo material del componente para no llegar a un resultado equivocado del parámetro. Las desventajas de esta forma de control de la velocidad de corrosión es que la medición es muy localizada, con lo cual se debería definir cuidadosamente los puntos donde colocar las sondas y, además los sensores introducen turbulencia dentro de la línea pudiendo dar velocidades de corrosión que si la sonda no estuviera no se desarrollarían.

Para solucionar el problema de que las sondas introduzcan turbulencia, en el mercado hay disponibles unas sondas llamadas CEION® que se pueden montar en la línea al ras del componente eliminando así el problema de la generación de turbulencia. Además estas probetas tienen mayor sensibilidad, más rapidez de respuesta y mayor durabilidad que las sondas ER convencionales.

Dentro de las metodologías existentes, si se colocan las sondas ERM en áreas y puntos adecuados, es la forma más efectiva de medir velocidades de corrosión en forma continua¹.

- Método de caída de la resistencia eléctrica debido al adelgazamiento del metal (Field Signature Method, FSM)

Esta técnica se basa en detectar los cambios de un patrón de campo eléctrico en el componente mediante medidas de variaciones en el potencial, causados por pérdida de metal debido a corrosión generalizada, picado o erosión - corrosión, entre pares de electrodos colocados en la superficie del componente a monitorear.

Esta técnica tiene la ventaja de ser no invasiva, ya que para colocar los electrodos no se debe penetrar el componente, y además puede distinguir entre corrosión generalizada y localizada. La desventaja principal es que tanto el software que se utiliza para la interpretación de los datos como los sensores para la medición son de alto costo y, por lo tanto, no pueden colocarse en todas las superficies y zonas susceptibles al ataque.

1.3.5.3 – Métodos tradicionales

- Ultrasonido

Es una técnica con muy buena resolución y puede detectar pérdida de material y de espesor con una rapidez considerable. Una ventaja de esta técnica es que requiere del acceso en una sola de las partes del componente, con lo cual aquellos componentes que se encuentran enterrados o son de difícil acceso, esta técnica provee información de al menos una de las caras. Además es apropiada para el uso en medios de baja conductividad como lo son los medios orgánicos (hidrocarburos).

La desventaja principal de esta técnica es que solo puede realizarse cuando la planta no está en operación, es decir que no se puede utilizar como monitoreo continuo.

- Ultrasonido de alta temperatura

Es una técnica que ofrece las mismas ventajas y desventajas que la de ultrasonido común con el beneficio de que se puede utilizar hasta a altas temperaturas, teniendo como límite 482°C dependiendo de la marca y el modelo del sensor utilizado.

- Radiografía

Es una técnica de uso limitado debido a que tiene baja sensibilidad y requiere de cuidados y de personal calificado por que utiliza equipamiento radiactivo. Sin embargo en la industria petrolera se usa ampliamente para la medición de espesores de las tuberías. Además de las desventajas ya mencionadas, la técnica se aplica cuando la planta no está en operación.

- Radiografía digital

Además de que es una técnica muy costosa, requiere de equipamiento radiactivo y personal calificado para realizar el ensayo, al igual que la técnica de radiografía común. Sin embargo es

¹ Las mediciones son en forma continua en el sentido en que no hace falta retirar las probetas, si no que se mide desde afuera la variación de la resistencia eléctrica.

un ensayo no destructivo y permite obtener información más precisa que la que se tiene con la radiografía común dado que es una técnica con mayor sensibilidad y la información se obtiene en forma instantánea. Puede medir hasta diámetros de 32" y no hay límite en la temperatura de medición.

- **Probetas de corrosión extraíbles.**

La aplicación de probetas de corrosión extraíbles, es una técnica muy utilizada en la industria del refino del petróleo. Dicha técnica consiste básicamente en introducir un cupón del mismo material que el componente que se desea monitorear y luego de la exposición al medio corrosivo durante un cierto tiempo se extrae y se mide la pérdida de peso que experimentó el cupón.

Se destacan las siguientes ventajas y desventajas.

Ventajas

- Los cupones son de bajo costo,
- La información que brindan los cupones es velocidad de corrosión promedio en función del tiempo de exposición,
- Puede indicar corrosión localizada.

Desventajas

- Es una metodología invasiva,
- Puede generar turbulencia en la línea y, por ende, dar resultados equivocados sobre la velocidad de corrosión real, ya que si la probeta no estuviera no habría corrosión o su valor sería menor,
- Se requiere una parada de planta para su instalación y para su retiro,
- La resolución en la velocidad de corrosión es para valores > 5 mpy (0,127 mm/año).

1.4 – Conclusiones

Como resultado del análisis de la búsqueda bibliográfica se puede concluir que los estudios concernientes a la corrosión por ácidos nafténicos tienen todavía muchos temas aún inconclusos, sobre todo para predecir la corrosividad de los crudos y para monitorear en forma continua la velocidad de corrosión.

Sin embargo existe mucha información empírica y valores medidos en planta de los cuales se pueden listar algunas reglas para ayudar al procesamiento de los crudos de alto TAN:

- Debido a las condiciones de servicio tales como temperatura, velocidad del fluido, presión, etc. se observó que las unidades susceptibles a la corrosión por ácidos nafténicos son las unidades de destilación de vacío y atmosféricas, las tuberías de los hornos, las líneas de transferencia atmosféricas y de vacío y, tubos de horno laterales para la extracción de los cortes. Es importante mencionar también que, los NA tienen influencia en las variables de proceso del desalador.
- Las temperaturas críticas en donde se observa NAC son entre 200 - 400 °C, teniendo un máximo de velocidad de corrosión en el rango de 315 - 370°C.
- En general un aumento en la velocidad de flujo del fluido aumenta la tensión de corte en las paredes de los componentes y por lo tanto aumenta la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos. La experiencia en planta sugiere que áreas con velocidades de flujo mayores a 2,7 m/s pueden ser áreas susceptibles al ataque, este valor de velocidad límite puede cambiar en función de la temperatura de operación de la zona en particular y de la metalurgia del componente.

- En general entre 200 – 400°C el TAN aumenta paulatinamente. Pudiendo pasar, por ejemplo, de valores de 0,2 para el crudo hasta 3,8 en el corte a 400°C.
- La presencia de ácidos nafténicos puede presentar problemas en el proceso de desalado debido a que forman emulsiones difíciles de extraer. Además pueden provocar ensuciamiento con productos de corrosión (o “fouling”) en las unidades de destilación atmosféricas y de vacío, y acelerar la cockización de los hornos en las unidades de destilación de crudo.
- Se demostró con mediciones de laboratorio que mediante el uso de inhibidores se puede disminuir la velocidad de corrosión hasta un orden de magnitud, pasando por ejemplo de 22 mpy a 2,6 mpy (químicos de la compañía NALCO).
- A pesar de que se usa mucho en la industria, la medición del TAN no provee información sobre la corrosividad del crudo ya que no mide la cantidad de ácidos nafténicos presentes sino que mide de información de la cantidad de ácidos totales presentes en el crudo. Existen otras técnicas que miden la cantidad de ácidos previo una extracción de los mismos, no obstante, son metodologías que requieren no solo de la utilización de un equipamiento muy específico sino también de personal calificado para realizar el ensayo, entonces las mediciones no se pueden realizar en planta con una frecuencia adecuada.
- La metalurgia recomendada como resistente a la NAC son los aceros inoxidables tipo 316 con un mínimo de 2,5%Mo o uno el acero inoxidable tipo 317. Debido a que en la bibliografía hay discrepancias en el mínimo de Mo que debe tener la composición química del material para que sea resistente a la NAC, el acero inoxidable 317 es el material aceptado en el mayor porcentaje de las citas consultadas.
- Una de las formas de mitigación más utilizada es la mezcla de crudos de alto TAN con crudos de bajo TAN de manera tal de obtener una mezcla con un contenido óptimo de dicho parámetro. Sin embargo, esto no asegura no tener problemas durante el procesamiento, ya que como se dijo, el valor de TAN no es un buen parámetro para predecir la corrosividad de un crudo.
- Una técnica ya establecida para el monitoreo continuo es la de FSM, con ella se puede obtener información on-line de lo que está ocurriendo en el componente. Sin embargo, es una metodología muy costosa y por ende no se puede aplicar en todas las zonas susceptibles al ataque. Las técnicas de ultrasonido y radiografía son muy efectivas para medir espesores y corrosión localizada. Y finalmente el uso de probetas ER provee información sobre velocidades de corrosión sin necesidad de extraer las probetas, pero tiene la desventaja de introducir turbulencia dentro de la línea a monitorear, con la consecuencia de obtener información errónea.
- El ensayo que simula mejor las variables de proceso como temperatura, velocidad de flujo, tensión de corte, etc. y por lo tanto, brinda información más representativa, es el ensayo de celda rotante con posibilidad de calentamiento y con regeneración de flujo. Otros ensayos que también simulan eficazmente las variables operativas son el de celda o jaula rotante y el de electrodo rotante. La diferencia entre estos y el primero es la posibilidad que ofrece la regeneración de flujo de mantener constante la composición química del crudo durante todo el ensayo.

- No existe una forma efectiva de evaluar la corrosividad de los crudos, pero un perfil estimativo se puede obtener a través de la caracterización y análisis de la naturaleza química y de la distribución de pesos moleculares de los ácidos nafténicos presentes en el crudo.
- Dado que el TAN no es una medida que determine si el crudo va a ser corrosivo o no, un crudo con TAN < 0,5, considerado como seguro para el procesamiento, ha presentado problemas de NAC. Pero en general en la industria se utiliza una regla aproximada (“rule of thumb”) para un crudo de TAN > 0,5 hay que considerar formas de mitigación para evitar problemas durante el procesamiento.
- En general para crudos con %S > 0,5 el film de FeS adherente puede generarse y mantenerse estable fácilmente protegiendo al metal del medio corrosivo.
- Existen programas de simulación que pueden predecir la corrosividad de los crudos determinando la distribución de los valores de TAN en función de los cortes de destilación a partir de una muestra de crudo.

1.5 – Tablas – Búsqueda bibliográfica

1.5.1 – Información proveniente de plantas

Tabla 1 : Clasificación por unidades de crudo

Tabla 1 - Clasificación por unidades de crudo

Año de publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1998	3	Observación de altas vel. de corr. por ácidos nafténicos cuando el crudo tiene un TAN < 0,5, en crudos con 0,5% S en unidades de destilación de vacío. Las medidas fueron en aceros al C, con 5Cr, 9Cr, aceros inoxidables tipo 405, 304L, 316L y 317L con 6Mo y UNS N06625. Para la torre de vacío los rangos de vel. de corr. están entre 0,02 y 15,2 mpy.
1999	7	Distintos mecanismos de corrosión por ácidos nafténicos en tres zonas de la unidad de destilación, tubos de horno, líneas de transferencia, columna de vacío y tubos laterales para los cortes. En cada uno de ellos el mecanismo de corrosión difiere en función de la vel. de flujo, la temp., el valor del TAN en ese corte, etc.
2003	27	Determinación de la vel. de corr. y de la efectividad del uso de inhibidores en unidades atmosféricas de destilación. Las vel. de corr. sin la aplicación del inhibidor son del orden de 4,33 mpy y con inhibidor del orden de 0,138 mpy (NALCO).
2003	32	La corrosión por ácidos nafténicos ocurre principalmente en unidades de destilación de crudo de vacío, y menos frecuentemente, en las unidades de crackeo catalítico y térmico. La corrosión es más pronunciada bajo condiciones de altas velocidades de flujo y turbulencia, como en codos, soldaduras, impulsores de bombas, etc.
2004	36	Monitoreo on-line con sensores de permeación de hidrógeno atómico en unidades de destilación del crudo, cabezas de salida del gas oil pesado, salida de hornos y líneas de transferencia.
2004	38	Comparación de las velocidades de corrosión observadas en unidades de crudo y de vacío y las que predice un modelo teórico que considera la velocidad de flujo, % S reactivo, % de mercaptanos, temp., etc. para aceros al carbono, 5Cr-0,5Mo, 9Cr-1Mo y 5Cr-0,5Mo. Las vel. de corr. oscilan entre 0,2 - 0,64 mm/y y 0,18 - 2,03 mm/y para las unidades de crudo y de vacío respectivamente en función de la metalurgia de la zona de la unidad y la temp.
2005	44	Aplicación de los aceros inoxidables duplex en unidades de crudo para aumentar la resistencia a la corrosión por ácidos nafténicos y corrosión bajo tensión por cloruros.
2005	48	Experiencia en planta en el uso de programas de mitigación con la utilización de químicos. En el programa se incluye la investigación y se observó que las unidades más susceptibles son los circuitos de Residuo atmosférico y de Gas Oil Pesado de Vacío, aplicación del programa Scorpion, NALCO.
2005	50	Los equipos que se atacan principalmente son las líneas de transferencia de vacío, internos de la torre de vacío y el circuito de vacío pesado.
2006	53	El uso de inhibidores base fósforo en unidades de destilación de crudo demostró, con medidas de espesor con ultrasonido, que la máxima velocidad de corrosión observada en todas las áreas de la unidad fue de 0,25 mm/y (Baker).
2006	56	Experiencia en planta de la aplicación de aceros 9Cr-1Mo y recubrimientos de acero inoxidable tipo 317 en unidades de destilación de crudos atmosféricos y de vacío.
2006	59	Caso específico sobre la aplicación de un programa de mitigación con el uso de inhibidores en unidades de destilación de vacío y atmosféricas. El TAN de la mezcla fue de 0,8 y los materiales de las unidades de análisis son de aceros al C, inoxidables y Hastelloy (Baker).
2007	65	Monitoreo on-line con sensores ER de acero inoxidable tipo 410 efectivo en torres de destilación atmosféricas y de vacío. (Petrobras)
2007	66	Uso eficiente de aceros inoxidables de la serie 300 en unidades de hidrotatamiento.
2007	68	Reglas empíricas para un mejor procesamiento de crudos nafténicos en desaladores.
2008	76	Se muestra en el trabajo una tabla sobre las fallas debido a NAC que se observaron en plata en aceros inoxidables austeníticos de distinto contenido de Mo en distintos equipos de la refinería. Por ejemplo, en líneas de transferencia un acero inoxidable tipo 317L falló en 4 meses con un crudo de TAN entre 5 y 6.
2008	77	La técnica EPR se utiliza en la industria para la medición del grado de sensibilización de aleaciones austeníticas Cr-Ni. Es una técnica que ofrece la ventaja de poder realizarse in-situ. El fenómeno de la sensibilización de los aceros austeníticos es importante para el estudio de la NAC ya que el acero 317 es el recomendado como uno de los materiales más resistentes a la NAC, y además el rango de temperaturas de trabajo es el correspondiente al rango de sensibilización de este tipo de aceros.

Tabla 2 : Correlación con la temperatura.

Tabla 2 - Correlación con la temperatura			Comentarios
Año de Publicación	Nro. de Referencia		
1998	2		Las curvas de McConomy vuelcan la experiencia en planta del uso de materiales en función de la temp. a una cantidad de S determinada, luego hay un factor de multiplicación en función de la cantidad S presente en el crudo, precede la vel. de corr.
1998	3		Los materiales de construcción para servicio a temperaturas > a 260°C son aceros al C y con Cr para tuberías y aceros inoxidables tipo 405/410 para recubrimientos en partes internas de las torres de vacío. Se observó corrosión uniforme en los recubrimientos a temperaturas > a 232°C.
1999	7		La vel. de corr. de un acero al C aumenta con el aumento de la temperatura en columnas de vacío, teniendo un máximo entre 315 - 370°C. El crudo que se analizó tiene un TAN = 1,5 a 350°C.
2001	16		Aleaciones base Co con CrMo resistentes a la erosión-corrosión y a la corrosión por ácidos nafténicos a alta temperatura, en particular, dada las variables operativas de planta, son resistente hasta temperaturas del orden de 700°C.
2001	18		La experiencia en planta demostró que un material resistente a la corrosión por ácidos nafténicos, que sea soldable, con buenas propiedades de resistencia a alta temp. y resistente a la sensitización (debido a las temp. de operación), debe tener un un mínimo de 2,5%Mo en su composición.
2003	27		Experiencia en planta sobre la efectividad del uso de inhibidores para la corrosión por ácidos nafténicos a alta temperatura, definiendo como temperaturas críticas a aquellas entre 200 - 420°C (NALCO).
2003	32		La velocidad de corrosión de los NA es mayor en regiones de condensación por que allí hay flujo bifásico. Esta condición se cumple en las columnas de destilación atmosféricas en un rango de temperaturas entre 230°C y 400°C. En las líneas de transferencia las temperaturas y las velocidades son altas (aprox. 370°C y 40-60 m/s) lo que genera flujo bifásico.
2004	38		Comparación entre valores de vel. de corr. de planta y los que se predicen mediante un modelo teórico que considera, entre otros factores la temp. Los valores están calculados para temp. entre 190 - 400°C para aceros al C, 5Cr-0,5Mo y 9Cr-1Mo. Los valores coinciden en la mayoría de los casos, pero existe gran desviación para el caso de aceros al C a todas las temp. analizadas.
2005	50		Las áreas que son particularmente susceptibles a la NAC son aquellas áreas que operan a temperaturas por encima de 230°C ocurriendo vaporización y condensación o, con altas velocidades de flujo y turbulencia.
2004	41		Evolución de la concentración de H ₂ S en función de la temp. para distintos crudos de distinta composición inicial de H ₂ S. En los 4 casos analizados hay una disminución del %H ₂ S entre 300 - 600°C (del orden del 85% respecto del inicial).
2006	56		La corrosión en un acero al C de un intercambiador de calor en servicio a temp. entre 150 - 210°C fue de 0,5 mm/y. No se observó corrosión por ácidos nafténicos en aceros inoxidables tipo 316 a temp. del orden de 267°C.
2007	62		La corrosión por ácidos nafténicos está generalmente confinada a un rango de temp. entre 230 - 400°C y es más severa a temperaturas de condensación, ocurriendo solo en fase líquida.
2007	68		Las temperaturas recomendadas en el desalador en función de la experiencia deben ser < a 150°C, sin embargo los desaladores operan a temp. mayores llevando a un posible efecto nocivo de los ácidos nafténicos presentes en el crudo.
2008	77		Investigación del fenómeno de sensitización de tuberías y componentes austeníticos en servicio durante 5 años en un rango de temperaturas entre 340 - 600°C. Si bien los NA a los 400°C se descomponen termicamente, entre 340 - 400°C actúan en simultáneo los NA y el fenómeno de sensitización.

Tabla 3 : Correlación con la velocidad de flujo del fluido.

Tabla 3 - Correlación con la velocidad de flujo del fluido		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1998	2	Experiencia previa demostró que parámetros tales como el tamaño de la tubería, la velocidad, el grado de vaporización, la densidad y la viscosidad del fluido determinan la tensión de corte en la sup. del metal. Este valor es proporcional a la remoción del film de FeS protector y por ende a la corrosión del metal. En gral. un aumento de la vel. del flujo aumenta la tensión de corte en la sup. y consecuentemente aumenta posibilidad de remoción del film.
1998	3	En unidades de destilación de vacío se observó: corrosión localizada y gran pérdida de espesor en aceros con 5Cr sometidos a altas velocidades de flujo y vaporización parcial. En recubrimientos de aceros inoxidables tipo 405/410 se observó corrosión uniforme a temperaturas por encima de 232°C y velocidades de flujo < a 15 m/seg.
1999	7	La experiencia en planta sugiere que un aumento en la velocidad de flujo aumenta la corrosividad del crudo, siendo más pronunciado el aumento para un acero 5Cr que para un acero al C. La velocidad de flujo es directamente proporcional al grado de vaporización del crudo, el cual es función de la temp., la densidad y la velocidad del vapor.
2001	21	Aplicación de la técnica de FSM para el monitoreo de la corrosión y el adelgazamiento de las paredes de los componentes. Una de las ventajas de esta técnica es que los sensores ("pins") son no-intrusivos con lo cual la velocidad de flujo de las corrientes involucradas no afecta las mediciones.
2003	27	La experiencia en planta sugiere que áreas críticas que superan una velocidad de flujo de 2,7 m/seg, deben ser monitoreadas en forma continua y tener además una metalurgia resistente a la corrosión por ácidos nafténicos y a la erosión-corrosión. También deben tener este tratamiento las zonas de alta turbulencia.
2003	32	Para velocidades de flujo lineal del orden de 73 m/s, en un medio del TAN = 1,5 se observa una tasa de corrosión para un acero al C y un 5Cr-0,5Mo de 12 y 2 mm/año respectivamente. Para los mismos aceros y velocidades del orden de 23 m/s y el mismo medio se observan velocidades de corrosión de 0,6 mm/año para ambos casos.
2006	56	Mediciones de espesor con ultrasonido resultaron en un rango de vel de corr entre 0,12 - 5,5 mm/y. Se observó corrosión generalizada en toda la tubería pero las zonas más críticas fueron aquellas con una vel del orden de 2,89 m/seg para un acero 9Cr-1Mo.
2006	59	Un programa de mitigación usando inhibidores muestra que una de las variables a tener en cuenta para definir los puntos de inyección es la velocidad del flujo en la unidad a tratar. Los puntos más susceptibles son aquellos con una metalurgia más pobre y los puntos de mayor velocidad de flujo (Baker).
2007	65	Mediante el uso de la técnica de ER, en líneas de transferencia se observa que un aumento en la vel. de flujo, en la temp., en la turbulencia o en el contenido de contaminantes, aumenta la vel. de corr.
2007	66	Durante el procesamiento de gas oil pesado en una planta de hidrotratamiento se observaron vel. de corr. del orden de 30 - 120 mpy en acero con 12Cr a 274°C con una vel. de flujo máxima de 27,4 m/seg.
2008	76	En un acero inoxidable 316L, a una velocidad de flujo (TAN = 5) del orden de 100 ft/s la velocidad de corrosión es de 5 mpy. Se observó la falla de un acero inoxidable tipo 316, en un medio de TAN = 3, a una velocidades de flujo entre 400 - 500 ft/s.

Tabla 4 : Correlaciones entre el TAN del crudo y el TAN de los cortes laterales.

Tabla 4 - Correlaciones entre el TAN del crudo y el TAN de los cortes laterales		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1998	3	Lo que se observa en planta sobre la medición de TAN del crudo y de gas oil pesado de vacío es que no se puede hacer una correlación o marcar un comportamiento. Los valores están muy dispersos. Esta dispersión se atribuyó a la gran variabilidad en las mezclas y las relaciones de mezcla de los crudos procesados.
1999	7	En columnas de vacío ocurre la vaporización y condensación preferencial de los ácidos nafténicos lo que hace aumentar el valor del TAN en los cortes. Se observó corrosión severa en el punto de condensación correspondiente a alto TAN y alta temperatura.
2000	13	De la observación del perfil del valores de TAN en función de los cortes para un crudo en particular se obtiene para Kerosene un TAN de 0,1 y para gas Oil pesado de vacío un TAN de 2,25.
2001	15	La evolución del valor del TAN en función de la temperatura, que está relacionada con los cortes, refleja que entre 200°C y 450°C hay un aumento paulatino del valor del TAN pasando, para un crudo en particular, de 2,15 para el crudo a 3,1 para el corte a 450°C.
2002	26	Un análisis de la evolución del valor del TAN en función de la temperatura, refleja que entre 165°C y 565°C hay un aumento del valor del TAN un crudo en particular, pasando de 2,2 para el crudo hasta 3,8 para el corte a 565°C.
2003	27	El corte más común donde se concentran los ácidos nafténicos, y por ende el que tiene más alto valor de TAN, es el gas oil pesado de vacío.
2005	43	Para un crudo con un TAN inicial de 0,4, se observa que entre 150°C y 270°C el valor más alto de TAN = 0,72; y coincide con la zona de mayor vel. de corr., 0,26-0,66 mm/y para un acero de media aleación.
2005	48	El análisis de la distribución de los NA de varios crudos específicos con un TAN de crudo entre 2,24 - 4,5, indicando que el GO pesado y liviano de vacío son las corrientes más susceptibles a la NAC debido a que presentan mayor TAN.
2005	50	Desarrollo de un programa de simulación para la predicción de la distribución del TAN en función de la temperatura. Se observa que el perfil sobreestima a los valores de medición reales teniendo un resultado conservativo del perfil.
2006	56	Los resultados del análisis del valor del TAN para cortes de gas oil pesado y liviano de vacío, y residuo atmosférico muestran valores de 6,25, 5,14 y 4,04 respectivamente.
2006	59	Para un crudo de TAN = 0,58, el corte que con más alto TAN es el gas oil atmosférico con un valor de TAN = 0,94.
2007	66	Información del valor del TAN en los distintos cortes y zonas de la unidad de hidrotratamiento.

Tabla 5 : Efecto de la acidez nafténica aguas abajo.

Tabla 5 - Efecto de la acidez nafténica aguas abajo		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
2003	27	Los compuestos orgánicos livianos generalmente finalizan en fracciones de destilación y pueden ser corrosivos. Esto se observa en las cabezas de unidades de fraccionamiento de vacío y en el desviscosificador.
2004	38	Se observó en planta ensuciamiento (fouling) de las unidades atmosféricas y de vacío con productos de corrosión, problemas en el desalador, y además aceleramiento de la cockización de los hornos en las unidades de destilación.
2005	48	Debido a que los ácidos nafténicos tienen tendencias a la emulsificación por a la presencia de los naftenatos de metales los cuales actúan como surfactantes naturales, provocando la estabilización de emulsiones difíciles de romper. Además la presencia de los NA puede repercutir en la calidad de los productos, tales como un diesel de bajo número de cetanos.
2005	50	Los crudos de alto TAN son difíciles de desalar porque pueden reaccionar con el agua de lavado de alto pH y formar emulsiones difíciles de romper. Dichas emulsiones pueden crear, también, ensuciamiento y formación de barro en los desaladores.
2006	53	El procesamiento de crudos de alto TAN, puede llevar a mayores cargas de ácidos orgánicos livianos y CO ₂ en porciones superiores en columnas de vacío de crudo y en sistemas condensadores de cabeza.
2007	66	Se observó un efecto beneficioso aguas arriba del punto de inyección de H en unidades de hidrotratamiento frente a la corrosión por ácidos nafténicos.
2007	68	Se muestran reglas empíricas para mejorar el proceso de desalamiento. Estas reglas afirman que la presencia de los ácidos nafténicos dificulta el proceso en el desalador. Realizar "blending" de crudos con contenidos de ácidos nafténicos puede desestabilizar los asfaltenos en crudos pesados los cuales pueden encapsular sales difíciles de extraer.

Tabla 6 : Uso de inhibidores y sus resultados

Tabla 6 - Uso de inhibidores y sus resultados.		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1999	7	Varios estudios y experiencia en planta muestran que el S puede inhibir el efecto de corrosión por ácidos nafténicos, pero otros estudios muestran que la corrosión por S se acelera con la presencia de ácidos nafténicos, entonces se concluye que no hay correlación entre los valores observados.
2001	17	Test simples para evaluar la efectividad de la aplicación del inhibidor mediante un ensayo dinámico de bucle.
2002	26	Experiencia en planta mostró que la vel de corr fue aproximadamente de 22 mpy para un acero al C y 21 mpy para un acero 5Cr sin uso de inhibidor. Luego de la aplicación de un inhibidor base fósforo las velocidades de corrosión fueron 2,6 y 2,9 mpy respectivamente, con lo cual la vel de corr disminuyó un orden de magnitud (NALCO).
2003	27	En la práctica y experiencia en el uso de inhibidores base fósforo se observa una disminución del 90% en la velocidad de corrosión luego de aplicar el programa de inhibición. El programa de mitigación con el uso de químicos incluye un análisis de riesgo para determinar las zonas más susceptibles que deben ser protegidas, la aplicación de los químicos y un sistema de monitoreo de la vel. de corr. (NALCO).
2005	47	Cuando el producto de reacción de compuestos derivados del S con los ácidos nafténicos es H ₂ S y, a su vez este reacciona con el metal, se forma un film de FeS que protege a la superficie del medio corrosivo.
2005	48	Se muestran los resultados de velocidad de corrosión antes y después de la aplicación de un programa de mitigación con el uso de inhibidores químicos de corrosión (NALCO). Los ensayos son sobre cortes de GO pesado de vacío de distinto valor inicial de TAN (entre 2,6 y 4) dando velocidades de corrosión entre 0,95 y 0,45 mm/año antes de la aplicación de los químicos y 0,05 mm/año para todos los casos luego de la aplicación de los mismos.
2006	56	Se testió en planta el uso de inhibidores durante 2 meses con un dosaje inicial de 20 wppm y luego 10, 20, 25 y 30 wppm. Se utilizó el método de polvos de Fe para determinar cual es dosaje óptimo del inhibidor, resultando ser 25 wppm, con una reducción de la vel de corr del 40% (SINCOR).
2006	59	Se muestra la aplicación efectiva de un inhibidor químico bajo en fósforo. (Baker)
2007	66	Aguas arriba de la inyección de H en las unidades de hidrotratamiento no se observó corrosión por ácidos nafténicos. Se concluye que la presencia de hidrógeno inhibe la corrosión por ácidos nafténicos.

Tabla 7 : Metalurgias para mitigar la corrosión por ácidos nafténicos.

Tabla 7 - Metalurgias para mitigar la corrosión por ácidos nafténicos.

Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1998	2	La experiencia en el procesamiento de crudos nafténicos recomienda: 1) por encima de 232°C usar un revestimiento de acero inoxidable tipo 316 con un mín de 2,5%Mo en la columna de vacío para un TAN > 0,5 y también en la columna atmosférica si en ella el TAN > 2; 2) por encima de 288°C usar revestimientos de 5Cr o 12Cr para crudos con más de 1% de sulfuro y; 3) por encima de 344°C usar un revestimiento de acero de 5Cr o 12Cr para un contenido de S entre 0,1 - 1%.
1998	3	Se requiere la presencia de Mo en aceros inoxidables o en aleaciones base Ni para su resistencia a la corrosión por nafténicos. Aleaciones base Ni (tipo UNS N06625) mostró ser resistente al ataque. Se recomienda: 1) para calentadores de vacío acero inoxidable tipo 316 (con mín de 2,5%Mo) o el 317, 2) líneas de transferencia de vacío acero inoxidable tipo 316 macizo o recubrimiento de 317 y; 3) en recubrimientos de la torre de vacío acero inoxidable tipo 317.
1998	4	Con medidas de vel. de corr. se observó una mejor resistencia de aceros 5Cr - 0,5Mo en comparación con aceros al C.
1999	7	En líneas de transferencia de vacío se observa una mayor resistencia a la corrosión por ácidos nafténicos de un acero 5Cr en comparación con un acero al C.
1999	8	Mediante el test de polvos de Fe se observó una mayor resistencia al ataque de los ácidos nafténicos de un acero al C tipo ASTM A - 516 respecto de un acero al C tipo ASTM A - 106.
2001	15	Comparación del comportamiento frente a la corrosión en función de la temperatura y entre si de aceros 5%Cr, 9%Cr, 12%Cr-8Ni y 18%Cr-8%Ni.
2001	16	Debido a que la NAC es un fenómeno que se manifiesta a altas velocidades de flujo del fluido, un material debe ser resistente no solo a la NAC si no también al fenómeno de erosión-corrosión, como las aleaciones base Co con contenido de Cr y W.
2001	18	Debido a las temperaturas de trabajo de los tubos de calentamiento, antes de usar un acero inoxidable resistente a la NAC se debe realizar un tratamiento de estabilización o bajar el %C para evitar la sensitización. La aplicación de un acero inoxidable austenítico 16Cr11Ni2,5MoCb elimina el problema de la sensitización.
2002	23	La diferencia de la resistencia a la NAC entre los aceros 5Cr-0,5Mo y 9Cr-1Mo no fue significativa. Con la presencia de 0,1%H ₂ S se puede inhibir la NAC en ambos materiales (Son ensayos de laboratorio).
2004	34	Evaluación de la resistencia al NAC y el fenómeno de erosión-corrosión en aceros al C, aceros al C aluminizados y aceros inoxidables 316. Comparación entre materiales respecto a la velocidad del fluido y la temperatura y, respecto a la contenido de Mo en el acero inoxidable 316.
2004	40	Se realizaron ensayos de 8 crudos sobre aceros con 5Cr, 9 Cr y acero inoxidable tipo 316, observándose un mejor comportamiento en el acero inoxidable tipo 316 y en el acero 9Cr en todos los crudos.
2005	44	Aplicación de aceros inoxidables ferríticos con un mínimo de 3,5%Mo para mitigar la NAC.
2006	56	Los componentes contruidos utilizando acero inoxidable tipo 317L tales como salidas de gas oil pesado de vacío e intercambiadores de calor no presentan actividades corrosivas significativas.
2006	60	Se recomienda aceros inoxidables tipo 316, con un mínimo de 2,5%Mo, o más efectivo un acero inoxidable tipo 317 con más contenido de Mo (3,5%Mo) para el recubrimiento cuando el TAN está por encima de 0,5 en la columna de vacío y un TAN igual a 2 en la columna atmosférica.
2007	66	Análisis del comportamiento frente al NAC de varios aceros utilizados en la unidades de hidrotratamiento.
2008	75	Análisis del efecto de la presencia de Mo en la composición química para la resistencia a la NAC. Se realiza un análisis en función del valor del TAN y del porcentaje de S para la selección de la cantidad de Mo óptimo para aumentar la resistencia a la corrosión por acción de los NA. Por ejemplo: la combinación de un crudo de alto TAN y bajo % de S no se puede aceptar la utilización de un acero sin contenido de Mo.
2008	76	Análisis del fenómeno de sensitización actuando en forma sinérgica con la NAC debido a que ambos fenómenos están presentes en aceros austeníticos que trabajan a temperaturas entre 340 - 400 °C.

Tabla 8 : Otras técnicas de mitigación

Tabla 8 - Otras formas de mitigación		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1998	2	Normalmente los crudos de alto TAN se mezclan con crudos de alto contenido de S para favorecer la formación del FeS el cual protege y aísla al metal del medio.
1999	6	Se observa en experiencia previa que la mejor forma de mitigar la NAC es mediante el análisis y la caracterización del crudo en función de su origen, evolución y maduración geológica.
2002	23	Se demostró que un agregado de 0,1 %H ₂ S es efectivo para inhibir la corrosión por ácidos nafténicos.
2005	45	Tratamiento del crudo con MgO para la neutralización de lo ácidos presentes a una temperatura entre 250 - 300°C durante 10 a 15 minutos y a una presión entre 350 - 500 psi. Evaluación de distintos catalizadores de reacción.
2005	46	Mediante el análisis de varios compuestos de S diferentes se concluye que cuando el producto de reacción entre los NA y los compuestos de S es H ₂ S, entonces el FeS puede formarse.
2006	58	Remoción de los ácidos del crudo con MgO. Este compuesto tiene la habilidad de absorber y neutralizar los ácidos y de promover reacciones de descarboxilización y crackeo de hidrocarburos. La reacción de los ácidos se lleva a cabo a 250°C.
2006	60	Blending de un crudo de alto TAN con otro de bajo TAN de manera tal de alcanzar en la mezcla un valor aceptable de dicho parámetro. Cambio de variables del proceso (como velocidad de carga de alimentación, temperatura y vel. de flujo.) ayuda a que la corrosión sea más controlada.
2007	64	La presencia de algunos ácidos grasos modifican el comportamiento frente a la corrosión de los ácidos nafténicos en aceros al C. En función de la naturaleza y concentración de estos ácidos puede haber, en mayor o menor medida, inhibición de la NAC.
2007	65	Se observó en planta que sobre aceros inoxidables de la serie 300 no hubo corrosión nafténica aguas abajo del punto de inyección de H en unidades de hidrottratamiento.

Tabla 9 : Monitoreo

Tabla 9 - Monitoreo		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
2000	10	Utilización de técnicas de ultrasonido, radiografía y, mediciones con sensores ER para el monitoreo en medios de baja conductividad, como lo son los solventes orgánicos.
2001	21	Ventajas, desventajas y descripción de la técnica de FSM. Experiencia en planta de la utilización de la herramienta FSM para el monitoreo de la erosión-corrosión de los componentes. De los resultados se observa que la instalación puede ser realizada con la planta en funcionamiento, las medidas son rápidas y fáciles de realizar y, los resultados dan una gran información de velocidades de corrosión.
2002	24	Principios físicos para la utilización de la permeación de H atómico para el monitoreo de la corrosión por ácidos nafténicos.
2003	29	Utilización efectiva en planta del monitoreo de la corrosión con la técnica de FSM.
2004	36	Ejemplos del uso de la permeación de H atómico en planta para la corrosión por ácidos nafténicos.
2006	53	Dentro del programa de mitigación de la NAC con inhibidores se sugiere que el monitoreo es la parte más importante del programa. Dicho programa usa el monitoreo con permeación de H atómico como método efectivo para el control de la NAC (Baker).
2006	57	Correlación entre la actividad del hidrógeno, o permeación de hidrógeno, y la velocidad de corrosión, medida como pérdida de peso en planta.
2006	59	En el programa de control de la NAC con el uso de inhibidores base fósforo (Baker) se muestra su efectividad mediante el monitoreo con permeación de hidrógeno (Hidraflux)
2007	62	La utilización de sensores ER, mediciones de pérdida de peso con cupones de corrosión y mediciones de espesor son las técnicas recomendadas para el control de la corrosión por ácidos nafténicos (ESSO P.A.S.R.L.).
2007	65	Monitoreo in-situ con probetas ER, elección del material óptimo para medir NAC y no otro tipo de corrosión. Se muestran resultados sobre modelos estadísticos para confirmar la velocidad de corrosión medidas con las probetas de ER (Petrobras).
2008	71	Explicación teórica sobre la aplicación de la técnica de FSM para el monitoreo in-situ de los equipos a altas temperaturas.
2008	74	Uso de transductores piezoeléctricos para medir espesores con ultrasonido hasta temperaturas del orden de 482°C.
2008	79	Se puede realizar una clasificación en tres tipos distintos de corrosión: corrosión de baja temperatura, corrosión de alta temperatura (>175°C) y fractura por acción del medio. La NAC entra dentro del segundo grupo de clasificación. Para este tipo de corrosión se recomiendan tecnologías específicas (en desarrollo) como medición con UT (AUT) Automatizado y mediciones con corrientes inducidas de baja frecuencia (SLOFEC).

Tabla 10 : Otras observaciones y comentarios

Tabla 10 - Otras observaciones y comentarios adicionales		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
2001	16	Materiales resistentes a la erosión-corrosión, un fenómeno que se manifiesta en las mismas condiciones que la NAC.
2003	28	Simulación computacional de la tensión de corte sobre la pared del componente. Este es un factor determinante para el fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos.
2004	35	Explicación teórica, en términos de la estructura química y electrónica del Mo, y su acción sobre la resistencia de los aceros inoxidables con contenido de Mo en la corrosión por ácidos nafténicos y la erosión-corrosión.
2004	37	Interacción de la NAC y la corrosión por acción del CO ₂ .
2005	43	Químicamente los NA se comportan como ácidos carboxílicos con acidez similar a los ácidos alifáticos, es decir, que tiene una constante de disociación pKa = 5 - 6. Lo que significa que los NA son más débiles que los ácidos carboxílicos de bajo PM, tal como el ácido acético.
2007	68	Reglas empíricas para un mejor control de las variables de proceso en el desalador, influencia de la presencia de los ácidos nafténicos en el crudo.

1.5.2 – Información de laboratorio

Tabla 11 : Métodos para la determinación del contenido de ácidos nafténicos.

Tabla 11 - Métodos para la determinación del contenido de ácidos nafténicos			Comentarios
Año de Publicación	Nro. de Referencia		
2003	27	NAT, "Naphthenic Acid Test" o ensayo de ácidos nafténicos. Se extraen los ácidos por cromatografía y luego se hace la titulación por el método ASTM D664. El NAT representa solo los ácidos nafténicos contenidos en el TAN. En general en los valores medidos de NAT representan el 60% del TAN para la misma muestra.	
2004	41	Método "Mobil Method #1463-89", se hace una extracción por cromatografía líquida de los ácidos nafténicos y luego un análisis con FT-IR.	
2005	47	NAN, Naphthenic Acid Number, Número de Ácidos Nafténicos. Primero se hace una extracción de los ácidos por cromatografía y después se hace un análisis con FT-IR. El porcentaje en peso que se obtiene se convierte luego en un número de ácidos asumiendo que el PM para todo el crudo es 250 y para los cortes es 300.	
2005	50	Debido a que la información del TAN de los cortes de destilación muchas veces no está disponible, la empresa ConocoPhillips desarrolló un método que permite conocer la distribución de ácidos en función de la temperatura a partir de una muestra de crudo. Se demostró que la diferencia entre esta metodología y los valores medidos experimentalmente tiene un pico máximo de diferencia de 1,4 en el valor del TAN, dando una información conservativa de los valores reales.	
2006	59	SCAN, Specific Carboxylic Acid Number, Número de ácidos carboxílicos específico. Es una metodología patentada que mide la contribución a la acidez de los ácidos nafténicos (Baker).	
2006	60	Medición del número de neutralización, TAN. El TAN no fue desarrollado originalmente para crudos. Se utiliza el método ASTM D664 de titulación potenciométrica y el ASTM D974 de titulación colorimétrica. Los procedimientos UOP consideran una remoción de los compuestos del S antes del análisis del número de ácidos. El procedimiento UOP 565 es un método potenciométrico y el UOP 587 es colorimétrico.	

Tabla 12 : Método de ensayo de corrosión en laboratorio

Tabla 12 - Métodos de ensayo de corrosión en laboratorio

Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
2001	15	Ensayos llevados a cabo en reactores tipo autoclave.
2001	17	Se utiliza el test de loop (bucle) simulando condiciones de flujo para evaluar la efectividad de la aplicación de inhibidores de corrosión. Para un acero al C en un crudo con un TAN = 7,2 a 288°C se observó que la velocidad de corrosión pasó de 100 mpy para el ensayo sin inhibidor a 10 mpy para ensayo con inhibidor.
2001	19	Uso de un sistema de cilindro rotatorio que permite múltiples mediciones de velocidad de corrosión bajo condiciones de flujo en fluidos hidrocarbonados hasta 400°C y 1000 psi; dichas condiciones son las adecuadas para medir velocidades de corrosión por ácidos nafténicos. Se somete a la probeta un cierto tiempo y luego se mide la pérdida de peso.
2002	23	Ensayo de bucle en crudo a temperatura, Hot Oil Test Loop. Se muestra un ensayo a 343°C, con crudos de TAN entre 0 y 3,5, a una velocidad entre 16 y 97 mps en aceros 5Cr y 9Cr.
2002	25	Ensayos de celda rotante presurizada con recambio de fluido para poder mantener la composición del crudo constante. Se somete a una probeta del material que se quiere evaluar un cierto tiempo y luego se mide la pérdida de peso. En el trabajo se muestran resultados a 340°C con una velocidad de rotación de 1200 rpm.
2002	26	Ensayos en autoclave rotante para simular las condiciones dinámicas del proceso.
2003	28	Se muestran ensayos dinámicos en los cuales las probetas rotan respecto del fluido.
2003	32	Cálculos simples de valores de pérdida de masa luego de la exposición de un material susceptible a medios de alto TAN y a altas temperaturas durante un cierto tiempo indican que el consumo de ácidos nafténicos debido a la corrosión es muy pequeño en comparación con la descomposición térmica de los ácidos.
2004	35	Simulación de altas velocidades de flujo a altas temperaturas. En el trabajo se muestra un sistema de laboratorio para altas velocidades de flujo y altas temperaturas. Consiste básicamente en 5 partes, un reservorio para el crudo, un sist. de deaireación, un sist. de calentamiento, el bucle y un sist. de control eléctrico.
2005	43	Método de inmersión para medir las velocidades de corrosión estáticas.
2006	60	Para simular el procesamiento en tubos de horno y líneas de transferencia un ensayo adecuado es con un electrodo rotante con la muestra en fase vapor simulando las altas velocidades de flujo. Para las tuberías de los cortes laterales, las condiciones de operación indican que ensayos en autoclave con agitación o de flujo en bucle son los adecuados para la simulación de variables operativas.
2007	69	Ensayos en una autoclave rotante fueron llevados a cabo variando el valor de acidez del líquido, la temperatura de ensayo y la velocidad del fluido. En función de las leyes de corrosión, en el rango de 240 - 280°C la corrosión está controlada fundamentalmente por la NAC más que por la corrosión sulfídica. Por debajo de esa temp. la velocidad de corrosión disminuye, mientras que la corrosividad de los NA aumenta teniendo un máximo de corrosividad a los 380°C.

Tabla 13 : Métodos para evaluar corrosividad.

Tabla 13 - Métodos para evaluar la corrosividad		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1999	8	Método de polvos de Fe para predecir la corrosividad del crudo. En él una muestra de crudo se hace reaccionar con polvo de Fe, y a que los ácidos nafténicos reaccionan con el Fe por dar naftenato de Fe soluble en el crudo, un $> \%Fe$ soluble indicaría $>$ corrosividad del crudo ensayado.
2000	11	La utilización del método de polvos con un polvo con un área superficial 10 veces menor que el utilizado en el método antes mencionado. Se hace incapié en que el área superficial influye en la cantidad de polvo de Fe que reacciona con la muestra.
2001	15	Evaluación de la corrosividad de distintas mezclas de crudos con ensayos en autoclave. Comparación de su efecto en distintos aceros inoxidables y aceros al C con 5Cr y 9Cr.
2002	23	Variación de la corrosividad del crudo en función de la variación de la concentración de H_2S .
2005	43	Ensayos en autoclave para evaluar la corrosividad de los crudos y sus cortes y clasificarlos en función de su naturaleza química.
2005	48	Análisis de la cantidad y distribución de los ácidos nafténicos medida mediante una técnica patentada de NALCO llamada Naphthenic Acid Titration (NAT) y una destilación simulada (Simulated Distillation, SimDist). Este valor brinda la información adecuada específicamente a la cantidad de ácidos presentes en el crudo.
2006	55	Medición de la mojabilidad del crudo en las paredes del componente como parámetro para definir su corrosividad relativa.
2007	62	Se considera un crudo no corrosivo cuando su TAN es $< a 0.5$.
2007	65	En función de la información previa de las velocidades de corrosión, de los materiales de los componentes y, de variables operativas, se desarrolla un modelo estadístico que predice las velocidades de corrosión en un equipo determinado.

1.5.3 – Información relativa al crudo

Tabla 14 : Información de análisis de TAN y relacionadas.

Tabla 14- Información de análisis de TAN y relacionadas		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1998	3	Aunque un crudo con un valor de TAN < a 0,5 es considerado como un crudo seguro para el procesamiento, se observó NAC asociada a bajos valores de S (aproximadamente 0.5%) y un TAN < 0.5.
1998	4	Se ha demostrado que los ácidos nafténicos varían su estructura y concentración entre un crudo y otro aunque el valor del TAN sea el mismo.
1999	7	El procedimiento ASTM D664 y D974 para calcular el TAN no fue desarrollado para ser aplicado en crudos.
2000	11	Un valor de TAN alto puede dar información errónea sobre la posible corrosividad del crudo que se está analizando.
2001	15	Relación entre el valor del TAN en función de la temperatura, es decir del corte. Se observa que al aumentar la de < temperatura, aumenta el valor del TAN. No siempre la mezcla de un crudo con un determinado TAN con otro con un TAN da como resultado una mezcla de TAN menor, depende del contenido de S y de ácidos nafténicos.
2003	27	Relación entre el valor del TAN y del NAT (Naphthenic Acid Titration, Titulación de ácidos nafténicos).
2004	38	Modelo teórico para predecir la corrosividad de los crudos en función del %S reactivo, %mercaptanos y, valor del TAN.
2004	41	TAN para distintos crudos con distinto porcentaje de S en cada uno de ellos.
2005	45	Evaluación de la efectividad del agregado de MgO durante el tratamiento para remover los ácidos nafténicos mediante mediciones de TAN. Se observó que el TAN disminuye más del 60% en función del tiempo de reacción.
2005	46	Comparación entre el valor del TAN y de la cantidad en ppm de Fe que reacciona cuando se aplica el método de polvos de Fe para medir la corrosividad el crudo. No existe relación entre la cantidad de Fe reaccionante y el valor del TAN.
2005	47	Efecto de ciertos compuestos y su concentración, como H ₂ S, inhibidores, etc., en el valor del TAN. Comparación entre los valores de TAN y de otras formas de medir la acidez nafténica, tal como lo hace el NAN.
2007	63	Valor del TAN en función del tiempo de reacción en un ensayo estático en autoclave. El valor del TAN disminuye en función del tiempo de reacción.
2007	64	Correlación entre la concentración de ácidos nafténicos y el valor del TAN.

Tabla 15 : Tipos de compuestos del azufre referenciados.

Tabla 15 - Tipos de compuestos del azufre referenciados

Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1998	2	Relación entre la evolución del H ₂ S en la temperatura con la corrosividad del crudo.
1998	3	Experiencia sobre la NAC en crudos de bajo TAN asociados a %S < 0,5.
1999	7	Estimación de las velocidades de corrosión de distintos aceros con las curvas de McConomy considerando la concentración de S presente en el crudo.
2002	23	En estudios de laboratorio se observa inhibición de NAC por acción directa de H ₂ S o indirecta por descomposición de distintos compuestos del S que dan como producto H ₂ S.
2004	40	Evolución del H ₂ S con la temperatura. Se observa que hay una caída del %H ₂ S del 85% entre 300-700°C.
2005	46	El H ₂ S y los mercaptanos son muy reactivos con el Fe para producir FeS, sin embargo compuestos orgánicos de S tales como la familia de los Tiofenos, tienen baja reactividad con el Fe.
2006	60	El S es el elemento más abundante en el petróleo, a parte del C y del H. Puede estar presente como sulfuros, mercaptanos y polisulfuros. El contenido de S en general está medido con el método ASTM D4294.

Tabla 16 : Crudos específicos discutidos.

Tabla 16 - Crudos específicos discutidos.		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1998	3	Caracterización de crudos Bonny ligth, Bonny medium, Escravos, Forcaados, Qua Iboe, Soyo, Cano Limon y Brass River, en función del TAN y del %S.
2000	11	Clasificación de la corrosividad de los crudos Mesa, Lago Treco, Lagomar, Menemota, Merey y Boscan con el método de polvos.
2001	15	Análisis de la corrosividad de blendings de crudo pesado/liviano provenientes de Méjico.
2004	40	Análisis de la corrosividad de los crudos West Texas Sour, Kansas, Midway Sunset de California, Ratawi de Kuwait y, Brent, Captain, Heimdal y Meriner de North Sea.
2004	41	Crudos Heimdal, Mariner, Ratawi, Captain, Midway Sunset, WTexasS, Brent, Kansas. Análisis de la evolución de H ₂ S en función de la temperatura.
2005	47	Crudos Heimdal, Mariner, Ratawi, Captain, Midway Sunset, WTexasS, Brent, Kansas. Comparación en los valores de TAN y de NAN.
2005	48	Análisis del comportamiento de inhibidores de corrosión (NALCO) en crudos Captain, Gryphon, Cerro Negro, DOBA, Grane, Kuito y, Alba.
2006	53	Mezclas de crudos Doba, tecnología de mitigación de la NAC, Baker Petrolite.
2006	56	Experiencia con NAC en un crudo pesado del reservorio de Orinoco Belt.
2006	59	Tecnología de mitigación para el procesamiento de crudos provenientes de Africa y de North Sea.
2006	61	Blending con hasta 80% de crudo Zafiro obteniendo una mezcla que tiene un TAN = 0,6
2007	63	Análisis de TAN de un crudo Sudamericano, Mendoza, Argentina.

Tabla 17 : Predicción de la corrosividad de crudos.

Tabla 17 - Predicción de la corrosividad de crudos		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1999	8	Análisis de la corrosividad relativa con el método de polvos de Fe.
1999	6	Análisis de la corrosividad en función del conocimiento de la historia del crudo (origen orgánico, evolución y maduración).
2000	11	Clasificación de distintos crudos en función de su corrosividad medida con método de polvos de Fe.
2001	15	Predicción de la corrosividad en con el análisis de la evolución térmica del H ₂ S y del análisis de TAN de varias mezclas.
2002	23	Análisis de la corrosividad de los crudos en función de la cantidad de H ₂ S presente en él.
2003	27	Análisis del valor del TAN y del NAT para predecir la corrosividad del crudo.
2004	38	Mediante una caracterización del crudo, un análisis entre la compatibilidad del crudo y, de la historia del crudo, se puede llegar a una velocidad de corrosión teórica, y predecir así la corrosividad del crudo.
2004	39	Corrosividad de crudos en función de la distribución de PM y de su estructura química, clasificando en ácidos tipo α (de bajo PM) y ácidos tipo β (de alto PM).
2004	40	Predicción de la corrosividad de crudos en función del análisis de TAN y de la distribución de pesos moleculares.
2004	41	Predicción de la corrosividad de crudos en función del análisis de TAN, de la evolución de H ₂ S, del %S presente en el crudo, extracción de los ácidos nafténicos y análisis de la distribución molecular del crudo.
2005	43	Estudio de la corrosividad de crudos y sus cortes en función de la naturaleza química del crudo.
2005	48	Análisis del NAT (Naphthenic Acid Titration, técnica patentada por la empresa NALCO para predecir la corrosividad del crudo que se quiere procesar. Las especies ácidas incluyen todos los ácidos orgánicos (principalmente los ácidos nafténicos), fenoles, tiofenoles y otros ácidos.
2005	50	Método para la simulación del perfil de distribución de los ácidos nafténicos apartir de una muestra de crudo patentado por ConocoPhillips. Con esta herramienta se puede predecir la corrosividad de los distintos cortes de destilación a partir de una muestra de crudo
2006	54	Análisis de la naturaleza química, medida con la técnica de FT-ICR-MS para predecir la corrosividad del crudo.
2006	55	Análisis de características físicas, como la mojabilidad, para el estudio de la corrosividad de crudos.

Tabla 18 : Estructura de ácidos nafténicos.

Tabla 18 - Estructura de los ácidos nafténicos.		
Año de Publicación	Nro. de Referencia	Comentarios
1991	1	Caracterización de los ácidos nafténicos con la técnica de FAB-MS en función de su distribución de PM.
2003	28	Caracterización de la estructura molecular y distribución de ácidos nafténicos mediante espectrometría de masas usando iones positivos (APCI-MS).
2004	40	Caracterización de la distribución de los PM con la técnica de EIS-MS. Primero se hace una extracción en fase sólida de los ácidos nafténicos y luego se hace el análisis con Espectrometría de masas.
2005	47	Espectroscopia de masa (MS), metodología con la que se puede conocer todo el espectro en función del PM de los ácidos nafténicos presentes en el crudo.
2006	54	Identificación de la abundancia relativa de los ácidos nafténicos presentes y la presencia de especies polares y no polares con la técnica de Espectrometría de masas con FT-ICR.

1.5.4 – Búsqueda de patentes y métodos estándar en la literatura.

Tabla 19 : Patentes y métodos estándar de medición

Tabla 19 - Patentes y métodos estándar de medición			Comentarios
Año de Publicación	Nro. de Referencia		
2000	12	Método Standard para ensayos, Ensayos de corrosión en laboratorio para metales. (NACE Standard TM 0169 - 2000).	
2000	14	Inspección basada en riesgo, documento basado en recursos - Primera Edición (API PUBL 581, 2000).	
2001	22	US Patent 6,294,387 B1, Metodología para la determinación de la corrosividad de los ácidos nafténicos en el crudo y flujos en refinerías.	
2003	30	Práctica Standard para la preparación, limpieza y test para la evaluación de la corrosión de probetas. (ASTM G1)	
2003	31	Método estándar para calcular la cantidad de S presente en el petróleo crudo y en sus derivados por Espectrometría fluorescente de dispersión de rayos X (ASTM D4294)	
2003	33	Mecanismos que afectan el equipamiento fijo en la industria del Refino, API Recommended Practice 571 - First Edition, dic. 2003	
2005	49	Método Estándar para la determinación de Ni, V, y Fe en crudos y residuos por Espectrometría de emisión atómica inducida por plasma. (ASTM D 5708)	
2006	51	Método estándar para calcular el número de ácidos (AN) en productos derivados del petróleo por una Titulación Potenciométrica (ASTM D 664).	
2006	52	Método estándar para calcular el número de ácidos (AN) en productos derivados del petróleo por una Titulación Colorimétrica (ASTM D 974).	
2007	70	US Patent 5,182,013, Naphthenic Acid inhibitor, Exxon Chemical Patents.	
2008	72	US Patente 5,985,137 , Tratamiento para la remoción de los ácidos nafténicos, del S y las sales del crudo.	
2008	73	US Patent 5,252,254, Naphthenic Acid inhibitor, NALCO Chemical Company.	
2008	75	US Patente 5,591,645, Solid Phase Chromatographic immunoassay	

Referencias

1. **Characterization of naphthenic acids in petroleum by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry (FAB-MS)**, *Tseng – Pu Fan*, Energy & Fuels, 1991, vol. 5, pages 371 – 375.
2. **Assessment of crude oil corrosivity**, *Saadedine Tebbal and Russell D. Kane*, Paper No. 98578, The NACE Annual Conference, March 1998.
3. **Experience with naphthenic acid corrosion in low TAN crudes**, *M. J. Nugent, J. D. Dobis*, Paper No. 98577, The NACE Annual Conference, March 1998.
4. **Factors controlling naphthenic acid corrosion**, *E. Slavcheva, B. Shone, A. Turnbull*, Paper No. 98579, The NACE Annual Conference, March 1998.
5. **Naphthenic acid corrosion literature survey**, *Elizabeth Babaian-Kibala, Michael J. Nugent*, Paper No. 99378, The NACE Annual Conference, March 1999.
6. **Processing corrosive crude oils**, *K. R. Lewis, M. L. Daane & R. Schelling*, Paper No. 99377, The NACE Annual Conference, March 1999.
7. **Critical review of naphthenic acid corrosion**, *Saadedine Tebbal*, Paper No. 99380, The NACE Annual Conference, March 1999.
8. **The iron powder test for naphthenic acid corrosion studies**, *Jorge L. Hau, Omar Yépez, María Isabel Specht and Robert Lorenzo*, Paper No. 99379, The NACE Annual Conference, March 1999.
9. **Field application of a new, portable, non-intrusive hydrogen monitoring for sour service**, *R. D. Tems and F. W. H. Dean*, Paper No. 00471, The NACE Annual Conference, March 2000.
10. **Corrosion detection and monitoring – A review**, *Vinod S. Agarwala and Siraj Ahmad*, Paper No. 00271, The NACE Annual Conference, March 2000.
11. **Classifying crude oils according to corrosivity using the Fe powder test**, *Jorge L. Hau, Omar Yépez, Luis Torres and Maria Isabel Specht*, Paper No. 00699, The NACE Annual Conference, March 2000.
12. **Standard Test Method – Laboratory Corrosion Testing of Metals**, NACE Standard TM0169 – 2000 (March 2000).
13. **Corrosion mitigation program – improves economics for processing naphthenic acid crudes**, *Jan Skippins, David Johnson and Robert Davies*, Oil & Gas Journal, September 2000.
14. **“Risk-Based Inspection Base Resource Document-First Edition”**, API PUBL 581, 2000.
15. **Effect of the Mexican crude oil mixture (heavy/light) corrosivity in 5%Cr, 9%Cr, 12%Cr – 8%Ni, 18%Cr – 8%Ni stainless steels**, *F. A. Reyes V., H. Reyes B. J. A. Reyes D., E. Saucedo S., A. Suarez M., R. Del Río S., E. Valdés C.*, Paper No. 01517, The NACE Annual Conference, March 2001.
16. **High temperature erosion resistant materials for petroleum refinery equipment**, *Damodaran Raghu, Brad McKee, Cliff Sheriff and James B. C. Wu*, Paper No. 01513, The NACE Annual Conference, March 2001.
17. **Measuring antifoulant and corrosion inhibitor effectiveness in the lab**, *Chris Spurrell*, Paper No. 01537, The NACE Annual Conference, March 2001.
18. **An austenitic stainless steel, resistant to high temperature creep and naphthenic acid attack**, *D. Dove, B. Messer and T. Phillips*, Paper No. 01523, The NACE Annual Conference, March 2001.
19. **Use of a rotating cylinder system to determine the corrosivities of acid crudes**, *Andrew M. Pritchard, Adrian Graham and Andy Rance*, Paper No. 01525, The NACE Annual Conference, March 2001.
20. **A literature review of naphthenic acid corrosion**, *Giovanna Gabetta*, Conference Eurocorr 2001.
21. **Inspection of Corrosion-Erosion at high Temperatures Field Experience with a new Electrical Field Signature inspection tool**, *Baard E. Bjornsen, Harald Horn, Terje Malvik, Derek Morton*, Conference Eurocorr 2001.

22. **Method of determining the corrosiveness of naphthenic acid in crude oil refinery streams**, US Patent 6.294.387 B1, September 25, 2001.
23. **A Comprehensive study on naphthenic acid corrosion**, *D. Kane and M. S. Cayard*, Paper No. 02555, The NACE Annual Conference, March 2002.
24. **Corrosion trends as discerned by the hydrogen collection method**, *F. W. H. Dean*, Paper No. 02344, The NACE Annual Conference, March 2002.
25. **Laboratory investigation of naphthenic acid corrosion under flowing conditions**, *Nicholas R. Smart, Andrew P. Rance and Andrew M. Pritchard*, Paper No. 02484, The NACE Annual Conference, March 2002.
26. **Mitigating corrosion from naphthenic acid streams**, *David Johnson and Gregg r. McAteer*, European Refining Technology Conference, Paris, France, 18 – 20 November 2002.
27. **The safe processing of high naphthenic acid content crude oils – refinery experience and mitigation studies**, *D. Johnson, G. McAteer and H. Zuk*, Paper No. 03645, The NACE Annual Conference, March 2003.
28. **Preliminary results of a Project on crude oil corrosion**, *Giovanna Gaveta, Incola Mancini and Luciano Montanari*, Paper No. 03644, The NACE Annual Conference, March 2003.
29. **Corrosion monitoring experience in the refinery industry using the FSM technique**, *R. J. Scanlan, R. M. Boothman and D. R. Clarida*, Paper No. 03655, The NACE Annual Conference, March 2003.
30. **Standard practice for preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, ASTM G1 – 03 (October 2003).
31. **Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescent Spectrometry**, ASTM D 4294 (November 2003).
32. **Estudo do comportamento corrosivo de ácidos naftênicos em escoamento**, Proposta de projeto para tese de mestrado na área de concentração de Ciência e Engenharia de Materiais, Ana Carolina Tedeschi Gomes, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, Curitiba, 2003.
33. **Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry**, API Recommended Practice 571, First Edition (December 2003).
34. **Erosion-Corrosion of various oil refining materials in naphthenic acid**, *Xinqiang Wu, Heming Jing, Yugui Zheng, Zhiming Yao, Wei Ke*, Wear 256 (2004) pages 133 – 144.
35. **Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steels coating to naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion**, *X. Q. Wu, H. M. Jing, Y. G. Zheng, Z. M. Yao, W. Ke*, Corrosion Science 46 (2004) pages 1013 – 1032.
36. **Examples of use and interpretation of fiels data using portable hydrogen permeation monitor**, *Andea M. Etheridge, Emma B. Mc.Donald, Duane Go Serate, Frank Dean*, Paper No. 04477, The NACE Annual Conference, March 2004.
37. **Evaluation of multiphase environments for general and localized corrosion**, *R.D. Kane and E. Trillo*, Paper No. 04656, The NACE Annual Conference, March 2004.
38. **Safe processing of acid crudes**, *Sergio D. Kapusta, Alex Ooms, Andrew Smith, Frans van den Berg and William Fort*, Paper No. 04637, The NACE Annual Conference, March 2004.
39. **New theory for naphthenic acid corrosivity of athabasca oilsands crudes**, *B.Messer, B. Tarleton, M. Beaton and T. Philips*, Paper No. 04634, The NACE Annual Conference, March 2004.
40. **Analysis and corrosivity testing of eighth crude oils**, *Saadedine Tebbal, Hans Schutt, Richard Podlecki and Chakka Sudhakar*, Paper No. 04636, The NACE Annual Conference, March 2004.
41. **Corrosivity of high acid crudes**, *Saadeline, Ph. D.*, Set Laboratories, Inc., COQG Meeting, May 27, 2004.
42. **High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidric corrosion of Q235 and 5Cr – 0.5 Mo steels in synthetic refining media**, *D. R. Qu, Y. Y. Zheng, H. M. Yao, W. Ke*, Corrosion Science (2005).

43. **Study of corrosiveness of acidic crude oil and it's fractions**, *Alec Groyman, Naphtali Brodsky, Joseph Penner, alon Goldis and Natali Savchenko*, Paper No. 05568, The NACE Annual Conference, March 2005.
44. **Application of duplex stainless steels in refining – overview of API 938C**, *Cathy Shargay*, Paper No. 05571, The NACE Annual Conference, March 2005.
45. **Improved Processes to remove naphthenic acids**, *Aihua Zhang, Qisheng Ma, Kangshi Wang, Yongchun Tang (co-PI), William A. Goddard (PI)*, Final technical report, September 2005.
46. **Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid**, *Omar Yépez*, Fuel 84 (2005) pages 97 – 104.
47. **Naphthenic Acid Analysis – TAN – NAN – NAT – MS**, *Saadedine Tebbal, Ph.D.*, SET Laboratories, Inc., COQG Meeting, September 29, 2005.
48. **Management and mitigation of the issues associated with processing High Acid Crudes using a chemistry based approach with a focus on Doba processing at ChevronTexaco Pembroke**, Mr Richard Mathers, Mr Paul David, Mr Andrew Kettle, Dr Phil Jones, High TAN Conference - Singapore 2005.
49. **Standard Test Method for Determination of Níkel, Vanadium, and Iron in crude oils and residual fuels by inductively coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry**, ASTM D 5708 (November 2005).
50. **Refining of High TAN Crudes**, *James Scinta and Eric Vettters*, High TAN Conference - Singapore 2005.
51. **Standard Test method for Acid Number of petroleum products by Potenciometric titration**, ASTM Method D 664, Published November 2006.
52. **Standard Test method for Acid and base Number of petroleum products by color-indicator Titration**, ASTM D 974, Edition 2006.
53. **Successful Strategies for Processing High Calcium, High TAN Crude Oils**, *Mr. Scott Bieber, Mr. Bill Fahey, Mr. Jiang Ren bin, Mr. Tian Hongbin and Mr. Liu Tonghua*, 9th Annual Asian Refining Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 7 – 9 March, 2006.
54. **Advanced Evaluation of Crude Compositions for Optimun corrosion Resistance and processing Capabilities**, *Ryan P. Rodgers, Barry Messer, Alan G. Marshall, Parviz Rahimi and Terry Philips*, Paper No. 06582, The NACE Annual Conference, March 2006.
55. **Oil characteristics, water/oil wetting and flow influence on the metal loss corrosion – Part II: Chemistry, watability and experimental evaluation**, *K. D. Efird*, Paper No. 06114, The NACE Annual Conference, March 2006.
56. **Experiences with naphthenic acid corrosion in an extra heavy oil upgrade facility**, *Humberto Rodriguez and Leomar Peñuela*, Paper No. 06586, The NACE Annual Conference, March 2006.
57. **Hydrogen flux and high temperature acid corrosion**, *Frank W. H. Dean and Stephen W. Powell*, Paper No. 06436, The NACE Annual Conference, March 2006.
58. **Naphthenic acid removal from crude oil though catalytic decarboxylation on magnesium oxide**, *Aihua Zhang, Qisheng Ma, Kangshi Wang, Xicai Liu, Patrick Shuler, Yongchun Tang*, Applied Catalysis A: General 303 (2006) pages 103-109.
59. **Processing Discounted Opportunity Crudes without the threat of Naphthenic acid corrosion – A Repsol YPF Case Study**, *Dr. Greg Jones and Joan de la Paz Cifuentes*, ERTC 11th Annual Meeting, Paris, France, 13 – 15 November, 2006.
60. **Naphthenic acid corrosion review**, <http://www.setlaboratories.com/nac.html> (06/10/2006).
61. **Incidente de fuga en una línea de transferencia de una empresa Europea**, Agosto de 2006.
62. **Procesamiento de crudos de alto TAN**, *Ricardo A. González*, ESSO P. A. S.R.L., Integridad – Herramientas para el control de corrosion (25/11/2007).

63. **Evaluación de corrosión de aceros de refinería por efecto de crudos ácidos**, *Lic. A. L. Burkart, Ing. Sebastián Rodríguez, Tc. Claudio Lafont, Sr. Jesús Sánchez*, Grupo de Corrosión, CNEA, 25 Octubre, 2007.
64. **Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids**, *M. A. Debay, H. A. Abo Dief, E.A.Eissa, A. R. Taman*, *Electrochimica Acta* 52 (2007) pages. 8105-8110.
65. **Monitoring Naphthenic acid corrosion on-line**, *G. J. M. Paiva and J. C. S. Cobucci*, Paper No. 07269, The NACE Annual Conference, March 2007.
66. **Survey of materials in hydrotreater units processing high TAN feeds**, *Cathleen Shargay, Karly Moore and Richard Colwell*, Paper No. 07573, The NACE Annual Conference, March 2007.
67. **Low temperature naphthenic acid corrosion study**, *Alec Groysman, Naphtali Brodsky, Joseph Pener and Dmitry Shmulevich*, Paper No. 07569, The NACE Annual Conference, March 2007.
68. **Controlling Crude unit Overhead corrosion – rules of thumb for better crude desalting**, *Joerg Gutzeit*, Paper No. 07567, The NACE Annual Conference, March 2007.
69. **Research on Corrosivity of Narrow distillate oil of crude oil with naphthenic acid and sulfur**, *J. H. Wang and W. Z. Zhao*, *Materials and Corrosion* 2007, Vol. 58, No. 4.
70. **Naphthenic acid corrosion inhibitor**, US Patent 5.182.013, <http://www.freepatentsonline.com/51822013.html>, (Dic. 2007).
71. **Investigation of monitoring Technologies for heat transfer corrosion in reprocessing equipment**, *I. Tsukatani and K. Kiuchi*, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki, Japan, http://www.ndt.net/article/wcndt2004/html/htmltxt/93_tsukatani.htm, Enero 2008.
72. **Process to upgrade crude oils by destruction of naphthenic acids, removal of sulfur and removal of salts**, US Patent 5.985.137, <http://www.freepatentsonline.com/5985137.html>, (Enero 2008).
73. **Naphthenic acid corrosion inhibitor**, US Patent 5.252.254, <http://www.freepatentsonline.com/5252254.html>, (Enero 2008).
74. **High Temperature Transducers**, High Temperature Ultrasonic Transducers for Contact with Hot Surfaces (900°F, 482°C) and Resistance to Thermal Cycling, *Piezo Technologies*. <http://www.piezotechnologies.com/temp900.htm> (Febrero 2008)
75. **Solid Phase Chromatographic Immunoassay**, US Patent 5.591.645, <http://www.freepatentsonline.com/5591645.html>, (Febrero 2008).
76. **The effect of Molybdenum on Stainless Steel and Naphthenic Acid Corrosion Resistance**, *Glen Gallo, Jim Edmondson*, Paper No. 08555, The NACE Annual Conference, March 2008.
77. **In-Plant Electrochemical Measurements on Austenitic Stainless Steel Equipment Operated at elevated Temperatures**, *Sabine Schultze, Susanne Bender, Joachim Göllner*, Paper No. 08383, The NACE Annual Conference, March 2008.
78. **Corrosion of carbon Steel in Petrochemical Environments**, *B. G. Santos, F. King*, Paper No. 08388, The NACE Annual Conference, March 2008.
79. **Systematic Integration of Advanced NDE and Corrosion monitoring for Improved Refinery Reliability**, *E. H. Niccolls and A. E. Gallon, K. Yamamoto*, Paper No. 08280, The NACE Annual Conference, March 2008.
- [80] **Absorción y emisión acústica**, http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/abs_at.htm 16 de Abril de 2008.